## PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

A01N 43/40 // (A01N 43/40, 47:38, 47:34, 47:18, 43:78, 43:52)

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31984

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

1. Juli 1999 (01.07.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/08227

**A1** 

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Dezember 1998 (15.12.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 56 384.8

18. Dezember 1997 (18.12.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHELBERGER, Klaus [AT/DE]; Traminerweg 2, D-67161 Gönnheim (DE). SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse 30, D-76829 Landau (DE). EICKEN, Karl [DE/DE]; Am Hüttenwingert 12, D-67157 Wachenheim (DE). HAMPEL, Manfred [DE/DE]; Im Biengarten 15, D-67435 Neustadt (DE). AMMERMANN, Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, D-64646 Heppenheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE]; Erlenweg 13, D-67434 Neustadt (DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstrasse 9, D-67117 Limburgerhof (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MK, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: FUNGICIDE MIXTURES BASED ON PYRIDIN CARBOXAMIDES AND BENZIMIDAZOLES OR THE PRECURSORS

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDINCARBOXAMIDEN UND BENZIMIDAZOLEN BZW. DEREN VORSTUFEN

#### (57) Abstract

The invention relates to fungicide mixtures containing, as active components, a) an amide compound of formula (I) A-CO-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, wherein A represents an aryl group or an aromatic or non-aromatic, 5- or 6-structured heterocyclic compound having 1 to 3 heteroatoms selected from O, N, S; whereby the aryl group or the heterocyclic compound can optionally comprise 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, halogen, CHF2, CF3, alkoxyl, haloalkoxyl, alkylthio, alkyl sulfinyl and alkyl sulfonyl; R1 represents a hydrogen atom; R2 represents a phenyl group or cycloalkyl group optionally containing 1, 2 or 3 substituents selected independently of one another from alkyl, alkenyl, alkoxyl, alkoxyl, alkoxyl, alkynyloxyl, cycloalkyl, cycloalkyl, cycloalkyloxyl, cycloalkyl phenyl and halogen, whereby the aliphatic and cycloaliphatic radicals can be partially or completely halogenated and/or the cycloaliphatic radicals can be substituted by 1 to 3 alkyl groups, whereby the phenyl group can contain 1 to 5 halogen atoms and/or 1 to 3 substituents selected independently of one another from alkyl, haloalkyl, alkoxyl, haloxyl, alkylthio and haloalkylthio, and whereby the amidic phenyl group is optionally condensed with a saturated 5-structured ring which is optionally substituted by one or more alkyl groups and/or can comprise a heteroatom selected from O and S, and b) a fungicidal active substance from the class of benzimidazoles or the precursors (II) which release benzimidazoles. The active components are provided in a synergistically effective quantity.

#### (57) Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten: a) eine Amidverbindung der Formel (I) A-CO-NR R2, worin A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter O, N und S, steht; wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF2, CF3, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl; R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom steht, R<sup>2</sup> für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenylgruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann, und b) einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen (II), in einer synergistisch wirksamen Menge.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|   | AL | Albanien                     | ES  | Spanion .                   | LS | Lesotho                     | SI        | Slowenien              |
|---|----|------------------------------|-----|-----------------------------|----|-----------------------------|-----------|------------------------|
|   | AM | Armenien                     | FI  | Finnland                    | LT | Litauen                     | SK        | Slowakei               |
|   | AT | Österreich                   | FR  | Frankreich                  | LU | Luxemburg                   | SN        | Senegal                |
|   | AU | Australien                   | GA  | Gabun                       | LV | Lettland                    | SZ        | Swasiland              |
|   | AZ | Aserbaidschan                | GB  | Vereinigtes Königreich      | MC | Monaco                      | TD        | Tschad                 |
|   | BA | Bosnien-Herzegowina          | GE  | Georgien                    | MD | Republik Moldau             | TG        | Togo                   |
|   | BB | Barbados                     | GH  | Ghana                       | MG | Madagaskar                  | T.J       | Tedschikistan          |
|   | BE | Belgien                      | GN  | Guinea                      | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM.       | Turkmenistan           |
|   | BF | Burkina Faso                 | GR  | Griechenland                |    | Republik Mazedonien         | TR        | Türkei                 |
|   | BG | Bulgarien                    | HÚ  | Ungaro                      | ML | Mali                        | TT        | Trinidad und Tobago    |
|   | BJ | Benin                        | 1E  | Irland                      | MN | Mongolei                    | UA        | Ukraine                |
|   | BR | Brasilien                    | IL  | Israel                      | MR | Mauretanien                 | UG        | Uganda                 |
|   | BY | Belarus                      | IS  | Island                      | MW | Malawi                      | US        | Vereinigte Staaten von |
|   | CA | Kanada                       | fT. | Italien                     | MX | Mexiko                      |           | Amerika                |
|   | CF | Zentralafrikanische Republik | JP  | Japan                       | NE | Niger .                     | UZ        | Usbekistan             |
| ٠ | CG | Kongo                        | KE  | Kenia                       | NL | Niederlande                 | VN        | Vietnam                |
|   | CH | Schweiz                      | KG  | Kirgisistan                 | NO | Norwegen                    | YU        | Jugoslawien            |
|   | CI | Côte d'Ivoire                | KP  | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland                  | <b>ZW</b> | Zimbabwe               |
| ı | СМ | Kamerun                      |     | Korea                       | PL | Polen                       |           |                        |
|   | CN | China                        | KR  | Republik Korea              | Pľ | Portugal                    |           |                        |
| ı | CU | Kuba                         | ΚZ  | Kasachstan                  | RO | Rumänien                    |           |                        |
| ı | CZ | Tschechische Republik        | LC  | St. Lucia                   | RU | Russische Föderation        |           |                        |
| l | DE | Deutschland                  | LI  | Liechtenstein               | SD | Sudan                       |           |                        |
| l | DK | Dänemark                     | LK  | Sri Lanka                   | SE | Schweden                    |           |                        |
| ļ | RE | Estland                      | LR  | Liberia                     | SG | Singapur                    |           |                        |
| 1 |    |                              |     |                             |    |                             |           |                        |

WO 99/31984 PCT/EP98/08227

FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PYRIDINCARBOXAMIDEN UND BENZIMIDAZOLEN BZW. DEREN VORSTUFEN

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen unter Anwendung derartiger Mischungen.

10

Die WO 97/08952 beschreibt Mischungen aus Amidverbindungen der Formel I

 $A-CO-NR^1R^2$  (I)

15

worin

- A für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nicht-aromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S,
- steht;
  wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls 1,
  2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, Alkoxy,
  Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl;
- 25 R1 für ein Wasserstoffatom steht;
  - R<sup>2</sup> für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkiny-
- loxy, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenyl-
- gruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische Phenylgruppe mit einem gesättigten, 5-gliedrigen Ring kondensiert sein
- kann, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O, und S, aufweisen kann, und dem als Akarizid bekannten Wirkstoff Fenazaguin.
- 45 Diese Mischungen werden als besonders gut wirksam gegen Botrytis beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere fungizide Mischungen zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

5 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Amidverbindungen der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen (II), 10 enthält.

Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und von echten Mehltaupilzen in Gemüse und Reben besonders geeignet.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkyl20 gruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl- und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Alkyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl,

- 25 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Tri-
- 30 methylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 1-Methylhexyl, 1-Ethylpentyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl, Decyl, Dodecyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die 35 mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

- 40 Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Halogenalkylthio, Alkylsulfinyl und Alkylsulfonyl.
- 45 Die Alkenylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkenylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte  $C_3-C_{12}$ -Alkenylgruppen und insbesondere  $C_3-C_6$ -Alkenyl·

gruppen. Beispiele für Alkenylgruppen sind 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Mexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl,

- penyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-mexenyl, 3-mexenyl, 4-mexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
- 10 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl,
- 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dime15 thyl-3-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl,
  2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl,
  1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl, insbesondere 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Methyl-2-butenyl und
  3-Methyl-2-pentenyl.
- Die Alkenylgruppe kann mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, partiell oder vollständig halogeniert sein. Vorzugsweise weist sie 1 bis 3 Halogenatome auf.
- 25 Die Alkinylgruppe umfaßt geradkettige und verzweigte Alkinylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige und verzweigte C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkinylgruppen und insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinylgruppen. Beispiele für Alkinylgruppen sind 2-Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl
- 30 nyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Alkinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,2-Dimethyl-2-butinyl, 1,
- 35 tinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
  2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl.
- Die obigen Ausführungen zur Alkenylgruppe und deren Halogensub-40 stituenten sowie zur Alkinylgruppe gelten in entsprechender Weise für Alkenyloxy und Alkinyloxy.

Bei der Cycloalkylgruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  $C_3$ - $C_6$ -Cycloalkylgruppe, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl 45 oder Cyclohexyl. Wenn die Cycloalkylgruppe substituiert ist,

WO 99/31984 PCT/EP98/08227

4

weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1\text{-}C_4\text{--Alkylreste}$  als Substituenten auf.

Cycloalkenyl steht vorzugsweise für eine  $C_4$ - $C_6$ -Cycloalkenylgruppe, 5 wie Cyclobutenyl, Cyclopentenyl oder Cyclohexenyl. Wenn die Cycloalkenylgruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Bei einer Cycloalkoxygruppe handelt es sich vorzugsweise um eine  $10\ C_5-C_6-Cycloalkoxygruppe$ , wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkoxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1-C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Bei der Cycloalkenyloxygruppe handelt es sich vorzugsweise um 15 eine  $C_5$ - $C_6$ -Cycloalkenyloxygruppe, wie Cyclopentyloxy oder Cyclohexyloxy. Wenn die Cycloalkenyloxygruppe substituiert ist, weist sie vorzugsweise 1 bis 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylreste als Substituenten auf.

Aryl steht vorzugsweise für Phenyl.

20

Wenn A für eine Phenylgruppe steht, so kann diese einen, zwei oder drei der oben erwähnten Substituenten in beliebiger Position aufweisen. Vorzugsweise sind diese Substituenten unabhängig voneinander ausgewählt unter Alkyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevor-

25 und Halogen, insbesondere Chlor, Brom und Jod. Besonders bevorzugt weist die Phenylgruppe einen Substituenten in 2-Position auf.

Wenn A für einen 5-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich 30 insbesondere um einen Furyl-, Thiazolyl-, Pyrazolyl-, Imidazolyl-, Oxazolyl-, Thienyl-, Triazolyl- oder Thiadiazolyl-rest oder um die entsprechenden Dihydro- oder Tetrahydroderivate davon. Ein Thiazolyl- oder Pyrazolylrest ist bevorzugt.

35 Wenn A für einen 6-gliedrigen Heterocyclus steht, handelt es sich dabei insbesondere um einen Pyridylrest oder einen Rest der Formel:

40



worin einer der Reste X und Y für O, S oder  $NR^{12}$  steht, wobei  $R^{12}$  für H oder Alkyl steht und der andere der Reste X und Y für  $CH_2$ , S, SO, SO<sub>2</sub> oder  $NR^9$  steht. Die gestrichelte Linie bedeutet, daß gegebenenfalls eine Doppelbindung vorhanden sein kann.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem 6-gliedrigen aromatischen Heterocyclus um einen Pyridylrest, insbesondere einen 3-Pyridylrest, oder um einen Rest der Formel

10

**15** .

(A3)

20 worin X für CH2, S, SO oder SO2 steht.

Die erwähnten heterocyclischen Reste können gegebenenfalls 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten aufweisen, wobei diese Substituenten vorzugsweise unabhängig voneinander ausgewählt sind 25 unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl oder Trifluormethyl.

Besonders bevorzugt steht A für einen Rest der Formeln:

30

(A1)

(A2)  $R^{7}$   $R^{8}$ (A5)

(A7) CH<sub>3</sub>

worin  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, insbesondere Methyl, Halogen, insbesondere Chlor, 45 CHF<sub>2</sub> oder CF<sub>3</sub> stehen.

Der Rest  $\mathbb{R}^1$  in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Der Rest R<sup>2</sup> in der Formel I steht vorzugsweise für einen Phenyl-5 rest. Vorzugsweise weist R<sup>2</sup> mindestens einen Substituenten auf, der insbesondere bevorzugt in 2-Stellung vorhanden ist. Vorzugsweise ist der Substituent (oder sind die Substituenten) ausgewählt unter Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Halogen oder Phenyl.

- 10 Die Substituenten des Restes R<sup>2</sup> können ihrerseits wieder substituiert sein. Die aliphatischen oder cycloaliphatischen Substituenten können dabei partiell oder vollständig halogeniert, insbesondere fluoriert oder chloriert, sein. Vorzugsweise weisen sie 1, 2 oder 3 Fluor- oder Chloratome auf. Wenn der Substituent des
- 15 Restes R<sup>2</sup> eine Phenylgruppe ist, so kann diese vorzugsweise mit 1 bis 3 Halogenatomen, insbesondere Chloratomen, und/oder mit einem Rest substituiert sein, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Alkyl und Alkoxy. Besonders bevorzugt ist die Phenylgruppe mit einem Halogenatom in p-Position substituiert, d.h. der besonders
- 20 bevorzugte Substituent des Restes  $R^2$  ist ein p-halogensubstituierter Phenylrest. Der Rest  $R^2$  kann auch mit einem gesättigten 5-gliedrigen Ring kondensiert sein, wobei dieser Ring seinerseits 1 bis 3 Alkylsubstituenten aufweisen kann.
- 25 R<sup>2</sup> steht dann beispielsweise für Indanyl, Thiaindanyl und Oxaindanyl. Bevorzugt sind Indanyl und 2-Oxaindanyl, die insbesondere über die 4-Stellung an das Stickstoffatom gebunden sind.
- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsge30 mäße Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin A die folgenden Bedeutungen besitzt:
  Phenyl, Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydrooxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituen35 ten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind
  unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht A für: Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen,

- 40 Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist; Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;
- 45 2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;

2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-Oxid oder 4,4-Dioxid davon;

2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung 5 durch Methyl substituiert ist;

Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

10

Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;

15 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder

Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch 20 Methyl oder Chlor substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel I, worin R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der oben genannten Substituenten.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der 30 Formel I, worin R² für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist: C3-C6-Alkyl, C5-C6-Cycloalkenyl, C5-C6-Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C1-C4-Alkylgruppen substituiert sein können,

35

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, substituiert ist,

40

Indanyl oder Oxaindanyl, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen substituiert ist.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten die 45 erfindungsgemäßen Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ia,

## 10 worin

A für.

20

(A1)

(A2)

(A3)

25

$$R^{5}$$

(A4)

 $R^{7}$ 

(A5)

 $R^{6}$ 
 $R^{7}$ 

(A6)

 $R^{9}$ 

(A7)

(A8)

35

steht;

X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO2) steht,

R<sup>3</sup> für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder

40 Jod steht,

R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

 $R^6$  für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

 $R^7$  für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

45 R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

 $R^{10}$  für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio oder Halogen steht.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die 5 Mittel als Amidverbindung eine Verbindung der Formel Ib

worin

10

15  $R^4$  für Halogen steht und  $R^{11}$  für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

Brauchbare Amidverbindungen der Formel I sind in der EP-A-545 099 und 589 301, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen 20 wird, genannt.

Die Herstellung der Amidverbindungen der Formel I ist beispielsweise aus der EP-A-545 099 oder 589 301 bekannt oder kann nach analogen Verfahren erfolgen.

Bei den Wirkstoffen der Formel II handelt es sich um Benzimidazole oder um diese freisetzende Vorstufen.

Insbesondere eignen sich als Benzimidazole oder als diese frei-30 setzende Vorstufen die folgenden Verbindungen II.a bis II.f : II.a: Methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazol-2-yl-carbamat

II.b: Methyl benzimidazol-2-yl-carbamat

40 
$$\sim$$
 NH-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> (II.b)

10

II.c: 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl-benzimidazol-2-ylcarbamat

(II.C) 5

II.d: 2-(2'-Furyl)-benzimidazol

10

15 II.e: 2-(1,3-Thiazol-4-yl)-benzimidazol

20

II.f: Dimethyl 4,4'-(o-phenylen)-bis-(3-thioallophanat)

25 (II.f)

30 Die Verbindungen IIa bis IIf sind an sich bekannt:

- II.a (common name: Benomyl): US-A 3,631,176, CAS RN [17804-35-2];
- II.b (common name: Carbendazim): US-A 3,657,443, CAS RN [10605-21-7];
- 35 II.c (common name: Debacarb): CAS RN [62732-91-6];
  - II.d (common name: Fuberidazol): CAS RN [3878-19-1];
  - II.e (common name: Thiabendazol): US-A 3,017,415, CAS RN [148-79-8], und
- II.f (common name: Thiophanat-methyl): DE-A 19 30 540, CAS RN [23564-05-8].

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Amidverbindung der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Amidverbindung und Benzimidazol in einem Gewichts-

45 verhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

. 11

Die Verbindungen II sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

- Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.
- 10 Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsaure und Propionsaure sowie Glycolsaure, Thiocyansäure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-
- 15 kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen),
- 20 Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.
- 25 Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Haupt-30 gruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukom-

menden Wertigkeiten vorliegen.

- Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die 35 reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 40 Die Mischungen aus den Verbindungen I und II bzw. die Verbindungen I und II gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deutero-
- 45 myceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

WO 99/31984 PCT/EP98/08227

12

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: Erysiphe graminis (echter Mehltau) an 10 Getreide, Erysiphe cichoracearum und Sphaerotheca fuliginea an Kürbisgewächsen, Podosphaera leucotricha an Äpfeln, Uncinula necator an Reben, Puccinia-Arten an Getreide, Rhizoctonia-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, Ustilago-Arten an Getreide und Zuckerrohr, Venturia inaequalis (Schorf) an Äpfeln, Helminthospo- 15 rium-Arten an Getreide, Septoria nodorum an Weizen, Botrytis cinera (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, Cercospora arachidicola an Erdnüssen, Pseudocercosporella herpotrichoides an Weizen und Gerste, Pyricularia oryzae an Reis, Phytophthora infestans an Kartoffeln und Tomaten, Plasmopara viticola an Reben, Pseudoperonospora-Arten in Hopfen und Gurken, Alternaria-Arten an Gemüse und Obst, Mycosphaerella-Arten in Bananen sowie Fusarium- und Verticillium-Arten.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur 25 Bekämpfung von echten Mehltaupilzen in Reben und Gemüsekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die 30 Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des ge35 wünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 40 bis 1,0 kg/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha.

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

5 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem 10 Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw.
die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form
15 von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen,
Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln,
Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen,
Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden.
Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in
20 jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der
erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder

- 25 Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B.
- 30 Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B.
- 35 hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.
- 40 Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryletherund Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta-
- 45 und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der

14

Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-5 ethylenoxid- Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycolether-

- acetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.
- 10 Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I oder II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 15 Granulate (z.B. Umhullungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise 20 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Pro-25 dukte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II 30 bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Anwendung der Verbindungen I oder II, der Mischungen oder der 35 entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

40

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthal-45 ten, sind:

- eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-I. Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist;
- eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-II. Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 5 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion; 10
  - eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, III. 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 15 IV. 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-20 V. Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel;
- durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man 25 eine Spritzbrühe;
  - eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und VI. 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 30 VII. Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 35 VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirk-40 IX. stoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls. 45

Anwendungsbeispiel

15

Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

16

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

10 Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad ( $\underline{W}$ ) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

 $W = (1 - \alpha) \cdot 100/\beta$ 

entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und α entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) 20 Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen. 30

Colby Formel:  $E = x + y - x \cdot y/100$ 

- zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen 35 A und B in den Konzentrationen a und b
  - der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
- der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b 40

Anwendungsbeispiel 1 · Wirksamkeit gegen Botrytis cinerea an Paprikablättern

45 Scheiben von grünen Paprikaschoten wurden mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung aus 10 % Wirkstoff, 63 % Cyclohexanon und 27 % Emulgiermittel angesetzt wurde, WO 99/31984 PCT/EP98/08227

17

tropfnaß besprüht. 2 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Fruchtscheiben mit einer Sporensuspension von Botrytis cinerea, die 1,7 x 10<sup>6</sup> Sporen pro ml einer 2 %igen Biomalzlösung enthielt, inokuliert. Die inokulierten Fruchtscheiben wurden anschließend in feuchten Kammern bei 18°C für 4 Tage inkubiert. Dann erfolgte visuell die Auswertung des Botrytis-Befalls auf den befallenen Fruchtscheiben.

Als Verbindungen der Formel I wurden folgende Komponenten einge10 setzt:

$$\begin{array}{c|c}
 & CO - NH \\
\hline
 & C1 \\
\hline
 & CO - NH \\
\hline
 & C1 \\
\hline
 & C1 \\
\hline
 & C1
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & I.1 \\
\hline
 & I.2 \\
\hline
 & C1
\end{array}$$

25 Die Ergebnisse sind den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zu entnehmen.

Tabelle 1

| 30 | Bsp. | Wirkstoff<br>(Gehalt in ppm) | Wirkstoffkonzentra-<br>tion in der Spritz-<br>brühe in ppm | Wirkungsgrad in %<br>der unbehandelten<br>Kontrolle |
|----|------|------------------------------|--|---|
|    | ıv   | Kontrolle unbe-<br>handelt   | (100 % Befall)   | 0   |
| 35 | 2V   | Verbindung I.1               | 4  | 0   |
|    | 3V   | Verbindung I.2               | 4  | 40  |
|    | 4V   | Verbindung II.a              | 4  | 10  |
| 40 | 5V   | Verbindung II.f              | 4  | 10  |

Tabelle 2

| 5  | Bsp. | erfindungsgemäße<br>Mischungen<br>(Gehalt in ppm) | beobachteter<br>Wirkungsgrad | berechneter<br>Wirkungsgrad*) |
|----|------|---|------------------------------|-------------------------------|
|    | 6    | 4 ppm I.1<br>+<br>4 ppm IIa                       | 30                           | 10                            |
| 10 | 7    | 4 ppm I.1  4 ppm IIf                              | 25                           | 10                            |
|    | 8    | 4 ppm I.2<br>+<br>4 ppm IIf                       | 60                           | 46                            |

\*) berechnet nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als
nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad

### Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
  - a) eine Amidverbindung der Formel I

#### A-CO-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>

·I

#### 10 worin

5

- für eine Arylgruppe oder einen aromatischen oder nichtaromatischen, 5- oder 6-gliedrigen Heterocyclus, der 1 bis 3 Heteroatome aufweist, die ausgewählt sind unter 0, N und S, steht;
- wobei die Arylgruppe oder der Heterocyclus gegebenenfalls
  1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig
  voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, CHF<sub>2</sub>,
  CF<sub>3</sub>, Alkoxy, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl und
  Alkylsulfonyl;
- 20 R<sup>1</sup> für ein Wasserstoffatom steht;
  - für eine Phenyl- oder Cycloalkylgruppe steht, die gegebenenfalls 1, 2 oder 3 Substituenten aufweist, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloakinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloakinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyl, Cycloakinyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Cycloalkyl, Cycloakinyl, Cycl
- alkenyl, Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, Phenyl und Halogen, wobei die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste partiell oder vollständig halogeniert sein können und/ oder die cycloaliphatischen Reste durch 1 bis 3 Alkylgruppen substituiert sein können und wobei die Phenyl-
- gruppe 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt
  sind unter Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy,
  Alkylthio und Halogenalkylthio, und wobei die amidische
  Phenylgruppe gegebenenfalls mit einem gesättigten 5-glie-
- drigen Ring kondensiert ist, der gegebenenfalls durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert ist und/oder ein Heteroatom, ausgewählt unter O und S, aufweisen kann, und
- 40 b) einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Benzimidazole oder der sie freisetzenden Vorstufen (II),

in einer synergistisch wirksamen Menge.

45 2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht: WO 99/31984 PCT/EP98/08227

20

Phenyl; Pyridyl, Dihydropyranyl, Dihydrooxathiinyl, Dihydro-oxathiinyloxid, Dihydrooxathiinyldioxid, Furyl, Thiazolyl, Pyrazolyl oder Oxazolyl, wobei diese Gruppen 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen können, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter Alkyl, Halogen, Difluormethyl und Trifluormethyl.

- 3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest A für eine der folgenden Gruppen steht:
- Pyridin-3-yl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Halogen, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Methoxy, Methylthio, Methylsulfinyl oder Methylsulfonyl substituiert ist;
- Phenyl, das gegebenenfalls in 2-Stellung durch Methyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Iod substituiert ist;
  - 2-Methyl-5,6-dihydropyran-3-yl;
- 20 2-Methyl-5,6-dihydro-1,4-oxathiin-3-yl oder das 4-0xid oder 4,4-Dioxid davon;
  - 2-Methyl-furan-3-yl, das gegebenenfalls in 4- und/oder 5-Stellung durch Methyl substituiert ist;
- Thiazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;
- Thiazol-4-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist;
- 1-Methylpyrazol-4-yl, das gegebenenfalls in 3- und/oder 5-Stellung durch Methyl, Chlor, Difluormethyl oder Trifluormethyl substituiert ist; oder
  - Oxazol-5-yl, das gegebenenfalls in 2- und/oder 4-Stellung durch Methyl oder Chlor substituiert ist.
- Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, welche eine Verbindung der Formel I enthält, worin R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die gegebenenfalls substituiert ist durch 1, 2 oder 3 der in Anspruch 1 genannten Substituenten.

5. Fungizide Mischung nach Anspruch 4, wobei R<sup>2</sup> für eine Phenylgruppe steht, die in 2-Stellung einen der folgenden Substituenten aufweist:

C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkenyl, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkyloxy, Cycloalkenyloxy, wobei diese Gruppen durch 1, 2 oder 3 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen substituiert sein können,

Phenyl, das durch 1 bis 5 Halogenatome und/oder 1 bis 3 Gruppen, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter  $C_1-C_4-Alkyl$ ,  $C_1-C_4-Halogenalkyl$ ,  $C_1-C_4-Alkoxy$ ,  $C_1-C_4-Halogenal-C_4-Alkyl$ 

10 koxy,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio und  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkylthio, substituiert ist,

oder wobei  $R^2$  für Indanyl oder Oxaindanyl steht, das gegebenenfalls durch 1, 2 oder 3  $C_1$ - $C_4$ -Alkylgruppen substituiert ist.

Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche eine Amidverbindung der nachfolgenden Formel Ia enthält:

20 A-CO-NH (Ia)

worin

30 A für

35

40

5 (A1) (A2) (A3)

$$R^5$$
 (A4) (A5) (A6)  $R^7$  (A6)

 $R^9$  (A7) (A8)

steht;

20 X für Methylen, Schwefel, Sulfinyl oder Sulfonyl (SO<sub>2</sub>)

R<sup>3</sup> für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlor, Brom oder Jod steht,

R4 für Trifluormethyl oder Chlor steht,

25 R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder Methyl steht,

R6 für Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R7 für Wasserstoff, Methyl oder Chlor steht,

R8 für Methyl, Difluormethyl oder Trifluormethyl steht,

30 R<sup>9</sup> für Wasserstoff, Methyl, Difluormethyl, Trifluormethyl oder Chlor steht,

R10 für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio oder Halogen steht.

35 7. Fungizide Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, welche als Amidverbindung eine Verbindung der nachfolgenden Formel Ib enthält:

CO-NH (Ib)

45

worin

 $R^4$  für Halogen steht und  $R^{11}$  für Phenyl steht, das durch Halogen substituiert ist.

Fungizide Mischung nach Anspruch 1, welche als Amidverbindung
 eine Verbindung der nachfolgenden Formeln enthält:

25 9. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Benzimidazole oder die sie freisetzenden Vorstufen (II) aus der Gruppe der Verbindungen

II.a: Methyl 1-(butylcarbamoyl)-benzimidazo1-2-yl-carbamat

30 CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> (II.a) 
$$NH-CO_2CH_3$$

35
II.b: Methyl benzimidazol-2-yl-carbamat

40 
$$N \rightarrow NH-CO_2CH_3$$
 (II.b)

II.c: 2-(2-Ethoxyethoxy)ethyl-benzimidazol-2-ylcarbamat

24

II.d: 2-(2'-Furyl)-benzimidazol

10 (II.d)

II.e: 2-(1,3-Thiazol-4-yl)-benzimidazol

15

$$\begin{array}{cccc}
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$$

20
II.f: Dimethyl 4,4'-(o-phenylen)-bis-(3-thioallophanat)

- 10. Fungizide Mischung nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
  30 welche in zwei Teilen konditioniert ist, wobei der eine Teil
  die Amidverbindung in einem festen oder flüssigen Träger enthält und der andere Teil das Benzimidazol oder die dieses
  freisetzende Vorstufe II in einem festen oder flüssigen Träger enthält.
- 11. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen, Samen, Böden, Flächen oder Räume mit einer fungiziden Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt, wobei die Anwendung der Wirkstoffe Amidverbindung I und Benzimidazol oder die dieses freisetzende Vorstufe II gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander erfolgen kann.

inti ional Application No PCT/EP 98/08227

| A. CLASSIF<br>IPC 6   | A01N43/40 //(A01N43/40,47:38,47:   | 34,47:18,43:78,43:52)  | ·  |
|---|--|--|--|
| According to  | International Patent Classification (IPC) or to both national classification   | n and IPC  |  |
| B. FIELDS   |  |  |  |
| Minimum do<br>IPC 6   | cumentation searched (classification system followed by classification AO1N  | eymbols)   |  |
|   | ion searched other than minimum documentation to the extent that suc   |  | arched   |
| Electronic d  | ata base consulted during the international search (name of data base  | and, where practical, search terms used)   |  |
| C. DOCUM  | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |  |  |
| Category °  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relev   | ant passages   | Relevant to claim No.  |
| X   | EP 0 209 234 A (UNIROYAL LTD) 21 January 1987 see page 2, line 18 - page 3, line see page 4, line 23 - line 24 see page 8, line 20 - page 9, line  |  | 1-4,9-11   |
| x   | EP 0 006 012 A (UNIROYAL LTD) 12 December 1979 see page 1, line 10 - page 2, line  | e 21   | 1-5,9-11   |
| X   | DE 28 09 632 A (SADOLIN & HOLMBLAN<br>21 September 1978<br>see claim 1<br>see page 6, paragraph 5  | /  | 1-4,9-11   |
| X Fu  | ther documents are listed in the continuation of box C.  | X Patent family members are listed   | in annex.  |
| "A" docur cons "E" earlie filing "L" docur whice chat "O" docu othe "P" docur later | nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance or document but published on or after the international date of another may throw doubts on priority claim(s) or this cited to establish the publication date of another ion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or or means | T" later document published after the interpretation or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the decument of particular relevance; the cannot be considered to involve an inventive step when the decument of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or ments, such combination being obvious in the art.  *A" document member of the same patent | the application but server underlying the claimed invention is be considered to coument is taken alone claimed invention inventive step when the one other such docur- bus to a person skilled it family |
|   | 23 April 1999  | 10/06/1999   |  |
| Name an   | d mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016   | Authorized officer Lamers, W   |  |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

Inte ional Application No
PCT/EP 98/08227

| See page 1, paragraph 2  DD 112 337 A (P.HELD ET AL.) 12 April 1975  See page 2, paragraph 3  DE 27 13 163 A (KEMIRA OY) 27 October 1977  See claim 1  See page 4, paragraph 4  C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual (Tenth Edition)"  1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038  See page 973, paragraph 1  A WO 97 39628 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN  EBERHARD) 30 October 1997  See page 3, line 20 - page 6, line 18  See page 16, line 6 - line 30  See page 19, line 20 - page 20, line 12  See page 24, line 1 - line 10  WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT  | 1-4,9-11<br>1-4,9-11<br>1-4,9-11<br>1-4,9-11 |
|---|--|
| & JP 56 167605 A (NIHON NOYAKU CO LTD) , 23 December 1981 see abstract  X DE 23 01 921 A (HOECHST AG) 25 July 1974 see page 1, paragraph 2  X DD 112 337 A (P.HELD ET AL.) 12 April 1975 see page 2, paragraph 3  X DE 27 13 163 A (KEMIRA OY) 27 October 1977 see claim 1 see page 4, paragraph 4  X C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual (Tenth Edition)" 1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038 see page 973, paragraph 1  A WO 97 39628 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10  WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT | 1-4,9-11                                     |
| see page 1, paragraph 2  DD 112 337 A (P.HELD ET AL.) 12 April 1975 see page 2, paragraph 3  DE 27 13 163 A (KEMIRA OY) 27 October 1977 see claim 1 see page 4, paragraph 4  C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual (Tenth Edition)" 1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038 see page 973, paragraph 1  A WO 97 39628 A (BASF AG; WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10   | 1-4,9-11                                     |
| See page 2, paragraph 3  DE 27 13 163 A (KEMIRA OY) 27 October 1977  See claim 1  See page 4, paragraph 4  C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual (Tenth Edition)"  1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038  See page 973, paragraph 1  A WO 97 39628 A (BASF AG ; WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN  EBERHARD) 30 October 1997  See page 3, line 20 - page 6, line 18  See page 16, line 6 - line 30  See page 19, line 20 - page 20, line 12  See page 24, line 1 - line 10  WO 97 10716 A (BASF AG ; BAYER HERBERT   | 1-4,9-11                                     |
| see claim 1 see page 4, paragraph 4  C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual (Tenth Edition)" 1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038 see page 973, paragraph 1  WO 97 39628 A (BASF AG ; WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10  WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT   |  |
| (Tenth Edition)" 1995 , BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL , FARNHAM, GB XP002101038 see page 973, paragraph 1  A WO 97 39628 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10  WO 97 10716 A (BASF AG ;BAYER HERBERT   | 1-4,9-11                                     |
| (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30 October 1997 see page 3, line 20 - page 6, line 18 see page 16, line 6 - line 30 see page 19, line 20 - page 20, line 12 see page 24, line 1 - line 10 WO 97 10716 A (BASF AG; BAYER HERBERT   |  |
| A WO 97 10716 A (BASE AG ; BAYER HERBERT  | 1-11   |
| (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD (DE) 27 March 1997 see page 3, line 29 - page 5, line 13 see page 32, line 20 - page 34, line 30 see page 38, line 26 - page 39, line 7 see page 44, line 1 - line 20   | 1-11   |
| A EP 0 545 099 A (BASF AG) 9 June 1993 cited in the application see page 1, line 1 - page 3, line 57 see page 50, line 29 - page 51, line 54  | 1-11   |
| EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24 February 1988 see page 3, paragraph 4 - page 7 see page 11, paragraph 1 see page 13, paragraph 5  | 1-11   |

Information on patent family members

Int tional Application No
PCT/EP 98/08227

| Patent document ited in search report | ļ     | Publication date |                | ntent family<br>nember(s)        | Publication date                       |
|---------------------------------------|-------|------------------|----------------|----------------------------------|--|
|                                       |       |                  |                |                                  |  |
| EP 0209234                            | Α     | 21-01-1987       | GB             | 2176106 A                        | 17-12-1986<br>08-12-1988               |
|                                       |       | •                | AU             | 579735 B                         | 11-12-1986                             |
|                                       |       |                  | AU<br>Br       | 5838686 A                        | 21-01-1987                             |
|                                       |       |                  |                | 8602355 A                        | 28-03-1989                             |
|                                       |       |                  | CA<br>EG       | 1251726 A                        | 30-12-1991                             |
|                                       |       | •                | GR             | 18068 A                          | 03-10-1986                             |
| •                                     |       |                  |                | 861437 A                         | 04-03-1988                             |
|                                       |       |                  | JP<br>TR       | 63051305 A                       | 01-11-1989                             |
|                                       |       |                  | US             | 23354 A<br>4897407 A             | 30-01-1990                             |
|                                       |       |                  | US             | 4767774 A                        | 30-08-1988                             |
|                                       |       |                  |                |                                  |  |
| EP 0006012                            | Α     | 12-12-1979       | DE             | 2823818 A<br>383010 B            | 06-12-1979                             |
|                                       |       |                  | AT             |                                  | 11-05-1987                             |
|                                       |       | •                | AT             | 371971 B                         | 25-08-1983                             |
|                                       |       |                  | AT             | 398379 A                         | 15-01-1983                             |
| •                                     |       |                  | AU             | 528243 B                         | 21-04-1983                             |
|                                       |       |                  | AU             | 4762979 A                        | 06-12-1979                             |
|                                       |       |                  | CA             | 1112160 A                        | 10-11-1981                             |
|                                       |       |                  | DD             | 144000 A                         | 24-09-1980                             |
|                                       |       | •                | GB             | 2021951 A                        | 12-12-1979                             |
|                                       |       |                  | GB             | 2022419 A,B                      | 19-12-1979                             |
|                                       |       |                  | ZA             | 7902720 A                        | 26-11-1980                             |
|                                       |       |                  | DE<br>         | 2922292 A                        | 28-02-1980                             |
| DE 2809632                            | Α     | 21-09-1978       | DK             | 101277 A                         | 09-09-1978                             |
|                                       |       |                  | FI.            | 780752 A,B,                      | 09-09-1978                             |
|                                       |       |                  | SE -           | 422173 B                         | 22-02-1982                             |
|                                       |       |                  | SE             | 7802452 A                        | 09-09-1978                             |
|                                       |       |                  | YU             | 54278 A                          | 30-04-1983                             |
| DE 2301921                            | Α     | 25-07-1974       | AT             | 331559 B                         | 25-08-1976                             |
|                                       |       |                  | AT             | 26074 A                          | 15-11-1975                             |
|                                       |       |                  | AU             | 6446474 A                        | 17-07-1975                             |
|                                       |       |                  | BE             | 809837 A                         | 16-07-1974                             |
|                                       |       |                  | CA             | 1027862 A                        | 14-03-1978                             |
|                                       |       |                  | CH             | 588216 A                         | 31-05-1977                             |
|                                       |       |                  | DD             | 108640 A                         | 05-10-1974                             |
|                                       | -     |                  | FR             | 2213737 A                        | 09-08-1974                             |
|                                       |       |                  | GB             | 1434865 A                        | 05-05-1976                             |
|                                       |       |                  | JP             | 1158427 C                        | 25-07-1983                             |
|                                       | •     |                  | JP             | 49101537 A                       | 25-09-1974                             |
|                                       |       |                  | JP             | 57047644 B                       | 12-10-1982                             |
|                                       |       |                  | KE             | 2781 A                           | 09-12-1977                             |
|                                       |       |                  | NL             | 7400406 A                        | 18-07-1974                             |
|                                       |       | •                | OA             | 4588 A                           | . 30-06-1980                           |
|                                       |       |                  | US             | 4078070 A                        | 07-03-1978                             |
|                                       |       |                  | ZA             | 7400196 A                        | 24-12-1974                             |
|                                       | A     | 12-04-1975       | NONI           |                                  |  |
| DD 112337                             | • • • |                  |                |                                  |  |
|                                       |       | 27-10-1977       | FI             | 761002 A                         | 14-10-1977                             |
| DD 112337<br>DE 2713163               | Α     | 27-10-1977       | FI<br>AT       | 761002 A<br>362194 B             | 14-10-1977<br>27-04-1981               |
|                                       |       | 27-10-1977       | AT             | 362194 B                         | 27-04-1981                             |
|                                       |       | 27-10-1977       | AT<br>AT       | 362194 B<br>255077 A             | 27-04-1981<br>15-09-1980               |
|                                       |       | 27-10-1977<br>·  | AT<br>AT<br>BE | 362194 B<br>255077 A<br>853501 A | 27-04-1981<br>15-09-1980<br>01-08-1977 |
|                                       |       | 27-10-1977<br>·  | AT<br>AT       | 362194 B<br>255077 A             | 27-04-1981                             |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

information on patent family members

Inti ional Application No
PCT/EP 98/08227

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication date                        |          | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date      |
|---|---|---|----------|----------------------------|--------------------------|
| DE 2713163                                | A | <del> </del>                            | FR       | 2347882 A                  | 10-11-1977               |
|   |   |   | GB       | 1539678 A                  | 31-01-1979               |
|   |   |   | LV       | 5096 A                     | 10-06-1993               |
|   |   |   | NL       | 7704041 A,B,               | 17-10-1977               |
| ,   |   |   | SE       | 446810 B                   | 13-10-1986               |
|   |   |   | SE       | 7704184 A                  | 14-10-1977               |
|   |   |   | SU       | 1187702 A                  | 23-10-1985               |
|   |   |   | US       | 4164582 A                  | 14-08-1979               |
| WO 9739628                                | Α | 30-10-1997                              | DE       | 19615977 A                 | 23-10-1997               |
|   |   |   | AU       | 2767597 A                  | 12-11-1997               |
|   |   |   | EP       | 0902620 A                  | 24-03-1999               |
| WO 9710716                                | Α | 27-03-1997                              | ΑÜ       | 7212996 A                  | 09-04-1997               |
|   |   |   | CA       | 2230140 A                  | 27-03-1997               |
|   |   | •                                       | CN       | 1196657 A                  | 21-10-1998               |
|   |   |   | CZ       | 9800881 A                  | 12-08-1998               |
| •   |   |   | EP       | 0859549 A                  | 26-08-1998               |
|   |   |   | HU       | 9802728 A                  | 01-02-1999               |
|   |   |   | PL.      | 325972 A                   | 17-08-1998               |
| EP 0545099                                | Α | 09-06-1993                              | AT       | 149487 T                   | 15-03-1997               |
| •   |   |   | AU       | 656243 B                   | 27-01-1995               |
|   |   |   | AU       | 2855492 A                  | 27-05-1993               |
|   |   |   | CA       | 2081935 A                  | 23-05-1993               |
|   |   |   | DE       | 59208113 D                 | 10-04-1997               |
|   |   |   | DK       | 545099 T                   | 24-03-1997               |
|   |   |   | ES       | 2098421 T                  | 01-05-1997               |
|   |   |   | GR       | 3023336 T                  | 29-08-1997               |
|   |   |   | HU       | 213622 B                   | 28-08-1997               |
|   |   |   | IL       | 103614 A                   | 24-09-1998               |
|   |   |   | JP       | 5221994 A                  | 31-08-1993               |
|   |   |   | NZ       | 245194 A                   | 27-02-1996               |
|   |   |   | PL       | 296677 A                   | 18-10-1993               |
|   |   |   | SK<br>US | 344892 A<br>5480897 A      | 08-03-1995<br>02-01-1996 |
|   |   |   |          | 5480897 A<br>5556988 A     | 17-09-1996               |
|   |   |   | US<br>US | 5589493 A                  | 31-12-1996               |
|   |   |   | US       | 5330995 A                  | 19-07-1994               |
|   |   |   | ZA       | 9208977 A                  | 19-05-1994               |
| EP 0256503                                | Α | 24 <b>-</b> 02-1988                     | AT       | 82966 T                    | 15-12-1992               |
| FI 0530303                                | 7 | . · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | CA       | 1293975 A                  | 07-01-1992               |
|   |   |   | DE       | 3782883 A                  | 14-01-1993               |
|   |   |   | ES       | 2011602 T                  | 16-07-1994               |
|   |   |   | ÜŠ       | 4840959 A                  | 20-06-1989               |
|   |   |   | JP       | 1034962 A                  | 06-02-1989               |
|   |   |   | JP       | 1697965 C                  | 28-09-1992               |
|   | • |   | ĴΡ       | 3062708 B                  | 26-09-1991               |

ionales Aktenzeichen PCT/EP 98/08227

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 A01N43/40 //(A01N43/40,47:38,47:34,47:18,43:78,43:52)

Nach der Internationalen Patentidassrilkation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )

A01N IPK 6

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl.; verwendete Suchbegriffe)

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröfferttlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teille                                       | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | EP 0 209 234 A (UNIROYAL LTD) 21. Januar 1987 siehe Seite 2, Zeile 18 - Seite 3, Zeile 24 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 24               | 1-4,9-11           |
| x          | siehe Seite 8, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 5  EP 0 006 012 A (UNIROYAL LTD)  12. Dezember 1979  siehe Seite 1, Zeile 10 - Seite 2, Zeile  21 | 1-5,9-11           |
| (          | DE 28 09 632 A (SADOLIN & HOLMBLAD AS) 21. September 1978 siehe Anspruch 1 siehe Seite 6, Absatz 5   | 1-4,9-11           |

| Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  | X Slehe Anhang Patentfamilie  |
|--|---|
| Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :  | "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Priontätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der   |
| "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,<br>aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist   | oger dem Prontatsgatum verbeitlicht worden ist die in de ver-<br>Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der<br>Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der Ihr zugrundellegenden   |
| "E" ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen<br>Anmeldedatum veröffentlicht worden ist   | Theorie angegeben ist   |
| "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-<br>scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer  | "X" Veröttentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung<br>kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf<br>erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden   |
| anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)  "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | "Y" Verötfentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung<br>kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet<br>werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen<br>Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und<br>diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts   |
| 23. April 1999   | 10/06/1999  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde   | Bevollmächtigter Bediensleter   |
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,<br>. Fax: (+31-70) 340-3016  | Lamers, W   |

Formbian PCT/ISA/210 (Blan 2) (Juli 1992)

Inte. onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08227

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle   | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X         | DATABASE WPI Section Ch, Week 8206 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO2, AN 82-10635E XP002101039 & JP 56 167605 A (NIHON NOYAKU CO LTD) , 23. Dezember 1981 siehe Zusammenfassung   | 1-4,9-11           |
| X         | DE 23 01 921 A (HOECHST AG) 25. Juli 1974 siehe Seite 1, Absatz 2  | 1-4,9-11           |
| X         | DD 112 337 A (P.HELD ET AL.) 12. April 1975 siehe Seite 2, Absatz 3  | 1-4,9-11           |
| X         | DE 27 13 163 A (KEMIRA OY) 27. Oktober 1977 siehe Anspruch 1 siehe Seite 4, Absatz 4   | 1-4,9-11           |
| X         | C.TOMLIN (ED.): "The Pesticide Manual<br>(Tenth Edition)"<br>1995, BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL,<br>FARNHAM, GB XP002101038<br>siehe Seite 973, Absatz 1  | 1-4,9-11           |
| <b>A</b>  | WO 97 39628 A (BASF AG ;WAGNER OLIVER (DE); EICKEN KARL (DE); AMMERMANN EBERHARD) 30. Oktober 1997 siehe Seite 3, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 18 siehe Seite 16, Zeile 6 - Zeile 30 siehe Seite 19, Zeile 20 - Seite 20, Zeile 12 siehe Seite 24, Zeile 1 - Zeile 10         | 1-11               |
| A         | WO 97 10716 A (BASF AG; BAYER HERBERT (DE); SAUTER HUBERT (DE); KOEHLE HARALD (DE) 27. März 1997 siehe Seite 3, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 13 siehe Seite 32, Zeile 20 - Seite 34, Zeile 30 siehe Seite 38, Zeile 26 - Seite 39, Zeile 7 siehe Seite 44, Zeile 1 - Zeile 20 | 1-11               |
| Α         | EP 0 545 099 A (BASF AG) 9. Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 57 siehe Seite 50, Zeile 29 - Seite 51, Zeile 54  | 1-11               |

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

onales Aktenzeichen PCT/EP 98/08227

| ategorie* | ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| 1         | EP 0 256 503 A (MITSUBISHI CHEM IND) 24. Februar 1988 siehe Seite 3, Absatz 4 - Seite 7 siehe Seite 11, Absatz 1 siehe Seite 13, Absatz 5    | 1-11               |
|           |  |                    |
| ٠         |  |                    |
|           | · ·  |                    |
|           |  |                    |
| •         |  |                    |
|           |  |                    |
|           |  |                    |
|           |  | ·                  |
|           |  |                    |
|           |  |                    |
|           |  |                    |
|           |  | ·                  |
|           |  |                    |
|           | *  |                    |

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamille gehören

Inte ungles Aktanzeichen
PCT/EP 98/08227

| Im Recherchenbericht                           |            | Datum der        | Mite                             | glied(er) der   | Datum der  |
|--|------------|------------------|----------------------------------|---|--|
| im Hecherchenbericht<br>ngeführtes Patentdokum | ent        | Veröffentlichung |                                  | atentiamille  | Veröffentlichung   |
| EP 0209234                                     | A          | 21-01-1987       | GB<br>AU<br>AU<br>BR<br>CA<br>EG | 2176106 A<br>579735 B<br>5838686 A<br>8602355 A<br>1251726 A<br>18068 A | 17-12-1986<br>08-12-1988<br>11-12-1986<br>21-01-1987<br>28-03-1989<br>30-12-1991 |
|  |            |                  | GR<br>JP<br>TR                   | 861437 A<br>63051305 A<br>23354 A                                       | 03-10-1986<br>04-03-1988<br>01-11-1989   |
|  |            |                  | US<br>US                         | 4897407 A<br>4767774 A  | 30-01-1990<br>30-08-1988   |
| EP 0006012                                     | <b>A</b> . | 12-12-1979       | DE<br>AT<br>AT                   | 2823818 A<br>383010 B<br>371971 B                                       | 06-12-1979<br>11-05-1987<br>25-08-1983   |
|  |            |                  | AT<br>AU<br>AU                   | 398379 A<br>528243 B<br>4762979 A                                       | 15-01-1983<br>21-04-1983<br>06-12-1979   |
|  |            |                  | CA<br>DD<br>GB                   | 1112160 A<br>144000 A<br>2021951 A                                      | 10-11-1981<br>24-09-1980<br>12-12-1979   |
|  |            |                  | GB<br>ZA<br>DE                   | 2022419 A,B<br>7902720 A<br>2922292 A                                   | 19-12-1979<br>26-11-1980<br>28-02-1980   |
| DE 2809632                                     | Α          | 21-09-1978       | DK<br>FI                         | 101277 A<br>780752 A,B,   | 09-09-1978<br>09-09-1978   |
|  |            |                  | SE<br>SE<br>YU                   | 422173 B<br>7802452 A<br>54278 A  | 22-02-1982<br>09-09-1978<br>30-04-1983   |
| DE 2301921                                     | Α          | 25-07-1974       | AT<br>AT                         | 331559 B<br>26074 A   | 25-08-1976<br>15-11-1975   |
|  |            |                  | AU<br>BE<br>CA                   | 6446474 A<br>809837 A<br>1027862 A                                      | 17-07-1975<br>16-07-1974<br>14-03-1978   |
|  |            |                  | CH<br>DD<br>FR                   | 588216 A<br>108640 A<br>2213737 A                                       | 31-05-1977<br>05-10-1974<br>09-08-1974   |
| •  |            |                  | GB<br>JP<br>JP                   | 1434865 A<br>1158427 C<br>49101537 A                                    | 05-05-1976<br>25-07-1983<br>25-09-1974   |
|  |            | * (4)            | JP<br>KE<br>NL                   | 57047644 B<br>2781 A<br>7400406 A                                       | 12-10-1982<br>09-12-1977<br>18-07-1974   |
|  |            |                  | OA<br>US<br>ZA                   | 4588 A<br>4078070 A<br>7400196 A  | 30-06-1980<br>07-03-1978<br>24-12-1974   |
| DD 112337                                      | Α          | 12-04-1975       | KEI                              |   |  |
| DE 2713163                                     | Α          | 27-10-1977       | FI<br>AT                         | 362194 B  | 14-10-1977<br>27-04-1981<br>15-09-1980   |
|  |            |                  | AT<br>BE<br>CA                   | 255077 A<br>853501 A<br>1075152 A                                       | 01-08-1977<br>08-04-1980   |
|  |            |                  | DD<br>DK                         | 129123 A<br>163277 A,B,   | 28-12-1977<br>14-10-1977   |

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamitie gehören

Inte onales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08227

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |         | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentiamilie |              | Datum der<br>Veröffentlichung |            |
|--|---------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|------------|
| DE 2   | 2713163 | A                             |                                   | FR 2347882 A |                               | 10-11-1977 |
| UL 2   | 1713103 | Λ.                            |                                   | GB           | 1539678 A                     | 31-01-1979 |
|  |         |                               |                                   | LV           | 5096 A                        | 10-06-1993 |
|  |         |                               |                                   | NL           | 7704041 A,B,                  | 17-10-1977 |
|  |         |                               |                                   |              |                               | 13-10-1986 |
|  |         |                               |                                   | SE           | 446810 B                      |            |
|  |         |                               |                                   | SE           | 7704184 A                     | 14-10-1977 |
|  |         |                               |                                   | SU           | 1187702 A                     | 23-10-1985 |
|  |         |                               | •                                 | US<br>       | 4164582 A                     | 14-08-1979 |
| WO 9   | 9739628 | A                             | 30-10-1997                        | DE           | 19615977 A                    | 23-10-1997 |
|  |         |                               |                                   | AU           | 27675 <b>9</b> 7 A            | 12-11-1997 |
|  |         |                               |                                   | EP           | 0902620 A                     | 24-03-1999 |
| MO (   | 9710716 | Α                             | 27-03-1997                        | AU           | 7212996 A                     | 09-04-1997 |
| MU.  | 3710710 | Α.                            | 2, 00 255.                        | CA           | 2230140 A                     | 27-03-1997 |
|  |         |                               | •                                 | CN           | 1196657 A                     | 21-10-1998 |
|  |         |                               |                                   | CZ           | 9800881 A                     | 12-08-1998 |
|  |         |                               |                                   | EP           | 0859549 A                     | 26-08-1998 |
|  |         |                               | •                                 | HU           | 9802728 A                     | 01-02-1999 |
|  |         |                               |                                   | PL           | 325972 A                      | 17-08-1998 |
|  |         |                               |                                   | ГL<br>       | 323972 N                      | 17-00-1990 |
| FP   | 0545099 | Α                             | 09-06-1993                        | AT           | 149487 T                      | 15-03-1997 |
|  |         | ••                            |                                   | · AU         | 656243 B                      | 27-01-1995 |
|  |         |                               |                                   | AU           | 2855492 A                     | 27-05-1993 |
|  |         |                               |                                   | CA           | 2081935 A                     | 23-05-1993 |
|  |         |                               |                                   | DE           | 59208113 D                    | 10-04-1997 |
|  |         |                               |                                   | DK           | 545099 T                      | 24-03-1997 |
|  |         |                               |                                   | ES           | 2098421 T                     | 01-05-1997 |
|  | •       |                               |                                   | GR           | 3023336 T                     | 29-08-1997 |
|  |         |                               |                                   | HU           | 213622 B                      | 28-08-1997 |
|  |         |                               |                                   | ΪŁ           | 103614 A                      | 24-09-1998 |
|  |         |                               |                                   | JP           |                               | 31-08-1993 |
|  |         |                               |                                   |              | 5221994 A                     |            |
|  |         |                               |                                   | NZ           | 245194 A                      | 27-02-1996 |
|  |         |                               |                                   | PL           | 296677 A                      | 18-10-1993 |
|  |         |                               |                                   | SK           | 344892 A                      | 08-03-1995 |
|  |         |                               |                                   | US           | 5480897 A                     | 02-01-1996 |
|  |         |                               |                                   | US           | 5556988 A                     | 17-09-1996 |
|  |         |                               |                                   | US           | 5589493 A                     | 31-12-1996 |
|  |         |                               |                                   | US           | 5330995 A                     | 19-07-1994 |
| •  |         |                               |                                   | ZA           | 9208977 A                     | 19-05-1994 |
| FP   | 0256503 | Α                             | 24-02-1988                        | ·AT          | 82966 T                       | 15-12-1992 |
| <b>L</b> 1   | 223333  | ,,                            |                                   | CA           | 1293975 A                     | 07-01-1992 |
|  |         |                               |                                   | DE           | 3782883 A                     | 14-01-1993 |
|  |         |                               |                                   | ES           | 2011602 T                     | 16-07-1994 |
|  |         |                               |                                   | ÜS           | 4840959 A                     | 20-06-1989 |
|  |         |                               |                                   | JP           | 1034962 A                     | 06-02-1989 |
|  | •       |                               |                                   |              | 1697965 C                     | 28-09-1992 |
|  |         |                               |                                   | JP           |                               |            |
|  |         |                               |                                   | JP           | 3062708 B                     | 26-09-1991 |